






High strength line-pipe steel having low-yield ratio and excellent low-temp toughness**Publication number:** CN1148416**Publication date:** 1997-04-23**Inventor:** HIROSHI TAMEHIRO (JP); HITOSHI ASAHI (JP);
TAKUYA HARA (JP)**Applicant:** NIPPON STEEL CORP (JP)**Classification:****- International:** C22C38/04; C22C38/04; (IPC1-7): C22C38/14;
C22C38/32; C22C38/58**- European:** C22C38/04**Application number:** CN19961090145 19960126**Priority number(s):** JP19950017302 19950203; JP19950018308 19950206;
JP19950195358 19950731; JP19950072724 19950330;
JP19950072725 19950330; JP19950072726 19950330**Also published as:** EP0 757113 (A1)
 WO 9623909 (A1)
 US 5755895 (A1)
 EP0 757113 (A4)
 EP0 757113 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for CN1148416

Abstract of corresponding document: **WO9623909**

An ultrahigh-strength and low-yield-ratio line-pipe steel being excellent in HAZ toughness and field weldability and having a tensile strength of at least 950 MPa (exceeding the API Specification 100). The steel comprises a low-C-high-Mn-Ni-Mo-Nb-trace Ti steel, further selectively contains if necessary B, Cu, Cr and V, and has as the microstructure a hard-soft two-phase mixed structure comprising martensite/bainite and 20-90 % of ferrite, the ferrite containing 50-100 % of worked ferrite and having a grain diameter of 5 μ m or less. It has thus become possible to produce an ultrahigh-strength and low-yield-ratio line-pipe steel (exceeding the API Specification 100) excellent in low-temperature toughness and field weldability. As a result, it has become possible to improve the pipeline safety remarkably and to improve the pipe-lining performance and conveying efficiency largely.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

权 利 要 求 书

1. 一种具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢,按重量百分比含有:

C: 0.05 到 0.10%

Si: 不超过 0.6%

Mn: 1.7 到 2.5%

P: 不超过 0.015%

S: 不超过 0.003%

Ni: 0.1 到 1.0%

Mo: 0.15 到 0.60%

Nb: 0.01 到 0.10%

Ti: 0.005 到 0.030%

Al: 不超过 0.06%

N: 0.001 到 0.006%, 以及

其余为铁及不可避免的杂质;

具有按下面的通用公式定义的范围为 1.9 到 4.0 的 P 值以及

具有由马氏体、贝氏体和铁素体组成的显微组织,其中铁素体含量 20 到 90%,铁素体包含 50 到 100%的变形铁素体;铁素体尺寸不超过 $5\mu\text{m}$:

$P=2.7C+0.4Si+Mn+0.8Cr+0.45(Ni+Cu)+(1+\beta)Mo+V-1+\beta$;

另有条件为当 $B < 3\text{ppm}$ 时 β 取值 $\rightarrow 0$, 当 $B > 3\text{ppm}$ 时 β 取值 $\rightarrow 1$ 。

2. 一种根据权利要求 1 的具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢,另外还含有:

B: 0.0003 到 0.0020%

Cu: 0.1 到 1.2%

Cr: 0.1 到 0.8% 以及

V: 0.01 到 0.10%。

3. 一种根据权利要求 1 和 2 的具有低屈服比和优良低温韧性的高强度

干线用管钢,另外还含有:

Ca: 0.001 到 0.006%

REM: 0.001 到 0.02%, 以及

Mg: 0.001 到 0.006%。

4. 一种具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢,按重量百分比含有:

C: 0.05 到 0.10%

Si: 不超过 0.6%

Mn: 1.7 到 2.2%

P: 不超过 0.015%

S: 不超过 0.003%

Ni: 0.1 到 1.0%

Mo: 0.15 到 0.50%

Nb: 0.01 到 0.10%

Ti: 0.005 到 0.030%

Al: 不超过 0.06%

B: 0.0003 到 0.0020%

N: 0.001 到 0.006%, 以及

其余为铁及不可避免的杂质,

具有按下面的通用公式定义的范围为 2.5 到 4.0 的 P 值以及

具有由马氏体、贝氏体和铁素体组成的显微组织, 其中铁素体含量 20 到 90%, 铁素体包含 50 到 100% 的变形铁素体; 铁素体尺寸不超过 $5\ \mu\text{m}$:

$P=2.7C+0.4Si+Mn+0.8Cr+0.45Ni+2Mo$ 。

5. 一种根据权利要求 4 具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢,另外还含有:

V: 0.01 到 0.10%

Cr: 0.1 到 0.6% 以及

Cu: 0.1 到 1.0%。

6. 一种具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢,按重量百分

比含有:

C: 0.05 到 0.10%

Si: 不超过 0.6%

Mn: 1.7 到 2.5%

P: 不超过 0.015%

S: 不超过 0.003%

Ni: 0.1 到 1.0%

Mo: 0.35 到 0.50%

Nb: 0.01 到 0.10%

Ti: 0.005 到 0.030%

Al: 不超过 0.06%

Cu: 0.8 到 1.2%

N: 0.001 到 0.006%, 以及

其余为铁及不可避免的杂质;

具有按下面的通用公式定义的范围为 2.5 到 3.5 的 P 值以及

具有由马氏体、贝氏体和铁素体组成的显微组织, 其中铁素体含量 20 到 90%, 铁素体包含 50 到 100% 的变形铁素体; 铁素体尺寸不超过 $5\ \mu\text{m}$:

$$P=2.7C+0.4Si+Mn+0.8Cr+0.45(Ni+Cu)+Mo+V-1$$

7. 一种根据权利要求 6 和 7 具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢, 另外还含有:

Cr: 0.1 到 0.6%, 以及

V: 0.01 到 0.10%

8. 一种根据权利要求 6 和 7 的具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢, 另外还含有:

Ca: 0.001 到 0.006%

REM: 0.001 到 0.02%, 以及

Mg: 0.001 到 0.006%。

说明书

具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢

本发明涉及一种超高强度钢，其拉伸强度(TS)至少为 950MPa 并具有优良的低温韧性和可焊性，作为一种焊接钢材可广泛应用于天然气和原油的输送管线、各种压力容器、工业机械等等。

近年来，由于下述原因，用于原油和天然气长距离输送管线的干线用管的强度变得越来越高：①较高压力可使输送效率提高及②管道外径和重量减少可使现场施工效率提高。达到美国石油研究所(API)标准 X80(屈服强度至少为 511MPa，拉伸强度至少为 620MPa)的干线用管目前已进入实际应用，但对于有更高强度的干线用管的需求却越来越强烈。

目前，在 X80 干线用管常规生产工艺(例如 NKK 工程报告 138 号 (1992)24-31 页及 The 7th Offshore Mechanics and Arctic Engineering (1988)第 5 卷 179-185 页)的基础上，已进行了关于超高强干线用管生产方法的研究。但是按照此类工艺生产干线用管达到 X100(屈服强度至少为 689MPa，拉伸强度至少为 760MPa)即被认为是极限。

要获得干线用管的超高强度，还需要解决很多问题，例如强度与低温韧性之间的平衡、焊接热影响区(HAZ)的韧性、现场可焊性、接头软化等等，对于加速发展能解决这些问题的革命性的超高强度干线用管提出了迫切的需求。

为了满足上述要求，本发明的第一个目的是提供一种用于干线用管的钢材，它具备强度和低温韧性的良好平衡，易于现场焊接，有低的屈服比，拉伸强度至少为 950MPa(超过 API 标准的 X100)。

本发明另一个目的是提供一种高强度干线用管钢材，它属于低碳高 Mn(至少 1.7%)型钢，含有复合添加的 Ni-Nb-Mo-痕量 Ti，且其显微组织包含细小铁素体(平均晶粒尺寸不大于 5 μm ，并含有预定数量的变形铁素体)和马氏体/贝氏体的软/硬混合结构。

本发明指定 P 值(可硬化性指数)作为适用的钢的强度评价准则，它表示

高强度干线用管钢的可硬化性指数，当它取一较大值时表明向马氏体或贝氏体结构的可转变性较高，该 P 值可由下面的通用公式给出：

$$P=2.7C+0.4Si+Mn+0.8Cr+0.45(Ni+Cu)+(1+\beta)Mo+V-1+\beta$$

当 $B < 3\text{ppm}$ 时 β 值为零，当 $B > 3\text{ppm}$ 时 β 值为 1。

另外，铁素体平均晶粒尺寸定义为沿钢材厚度方向测量时的铁素体平均晶界距离。

本发明提供一种高强度干线用管钢(1)它是一种低碳高 Mn 型钢，另外含有复合添加的 Ni-Mo-Nb-痕量 Ti-痕量 B，及一种低碳高 Mn 型钢，另外含有复合添加的 Ni-Cu-Mo-Nb-痕量 Ti，(2) 其显微组织包含细小铁素体(平均晶粒尺寸不大于 $5\mu\text{m}$ 且含有预定数量的变形铁素体)和马氏体/贝氏体的两相混合结构。

低碳高 Mn-Nb-Mo 钢过去就作为一种有针状铁素体结构的干线用管钢为人们所熟知，但其拉伸强度上限最高只有 750MPa。在这种基本成份体系中，根本不存在由含有变形铁素体和马氏体/贝氏体的细小铁素体构成的具有软/硬混合微细结构的高强度干线用管钢。这是因为，迄今为止仍认为 Nb-Mo 钢铁素体和马氏体/贝氏体软/硬混合结构不可能达到 950MPa 以上的拉伸强度，并且低温韧性和现场可焊性也不够。

然而，本发明的发明者们发现，即使是在 Nb-Mo 钢中也可通过严格控制化学成分和显微组织获得超高强度和优良的低温韧性。本发明的特点在于：①超高强度和优良低温韧性即使不经回火处理也可获得；②屈服比低于硬化/回火钢，管材的成型性和低温韧性大为优越。(在根据本发明的钢中，即使当以钢板形式存在时其屈服强度低，通过将板成型为钢管可使屈服强度提高，达到预定的屈服强度)。

本发明的发明者对于钢材的化学成分及其显微组织进行了深入研究，以获得具有优良低温韧性、现场焊接性和至少 950MPa 拉伸强度的超高强度钢，发明了一种有低的屈服比、优良低温韧性的高强干线用管钢，其技术要点如下：

(1) 一种具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢，按重量百分比含有：

C: 0.05 到 0.10%

Si: 不超过 0.6%

Mn: 1.7 到 2.5%

P: 不超过 0.015%

S: 不超过 0.003%

Ni: 0.1 到 1.0%

Mo: 0.15 到 0.60%

Nb: 0.01 到 0.10%

Ti: 0.005 到 0.030%

Al: 不超过 0.06%

N: 0.001 到 0.006%, 以及

其余为铁及不可避免的杂质;

具有按下面的通用公式定义的范围为 1.9 到 4.0 的 P 值以及

具有由马氏体、贝氏体和铁素体组成的显微组织, 其中铁素体含量 20 到 90%, 铁素体包含 50 到 100% 的变形铁素体; 铁素体尺寸不超过 $5\mu\text{m}$:

$$P = 2.7C + 0.4Si + Mn + 0.8Cr + 0.45(Ni + Cu) + (1 + \beta)Mo + V - 1 + \beta;$$

另有条件为当 $B < 3\text{ppm}$ 时 β 取值 $\rightarrow 0$, 当 $B > 3\text{ppm}$ 时 β 取值 $\rightarrow 1$ 。

(2) 一种根据第 (1) 项的具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢, 另外还含有:

B: 0.0003 到 0.0020%

Cu: 0.1 到 1.2%

Cr: 0.1 到 0.8% 以及

V: 0.01 到 0.10%

(3) 一种根据第 (1) 项和第 (2) 项的具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢, 另外还含有:

Ca: 0.001 到 0.006%

REM: 0.001 到 0.02%, 以及

Mg: 0.001 到 0.006%

(4) 一种具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢, 按重量百分比含有:

C: 0.05 到 0.10%

Si: 不超过 0.6%

Mn: 1.7 到 2.2%

P: 不超过 0.015%

S: 不超过 0.003%

Ni: 0.1 到 1.0%

Mo: 0.15 到 0.50%

Nb: 0.01 到 0.10%

Ti: 0.005 到 0.030%

Al: 不超过 0.06%

B: 0.0003 到 0.0020%

N: 0.001 到 0.006%, 以及

其余为铁及不可避免的杂质,

具有按下面的通用公式定义的范围为 2.5 到 4.0 的 P 值以及

具有由马氏体、贝氏体和铁素体组成的显微组织, 其中铁素体含量 20 到 90%, 铁素体包含 50 到 100% 的变形铁素体; 铁素体尺寸不超过 $5\ \mu\text{m}$:

$$P=2.7C+0.4Si+Mn+0.8Cr+0.45Ni+2Mo;$$

(5) 一种根据第 (4) 项的具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢, 另外还含有:

V: 0.01 到 0.10%

Cr: 0.1 到 0.6% 以及

Cu: 0.1 到 1.0%

(6) 一种具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢, 按重量百分比含有:

C: 0.05 到 0.10%

Si: 不超过 0.6%

Mn: 1.7 到 2.5%

P: 不超过 0.015%

S: 不超过 0.003%

Ni: 0.1 到 1.0%

Mo: 0.35 到 0.50%

Nb: 0.01 到 0.10%

Ti: 0.005 到 0.030%

Al: 不超过 0.06%

Cu: 0.8 到 1.2%

N: 0.001 到 0.006%, 以及

其余为铁及不可避免的杂质,

具有按下面的通用公式定义的范围为 2.5 到 3.5 的 P 值以及

具有由马氏体、贝氏体和铁素体组成的显微组织, 其中铁素体含量 20 到 90%, 铁素体包含 50 到 100% 的变形铁素体; 铁素体尺寸不超过 $5\ \mu\text{m}$:

$$P=2.7C+0.4Si+Mn+0.8Cr+0.45(Ni+Cu)+Mo+V-1$$

(7) 一种根据第 (6) 项的具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢, 另外还含有:

Cr: 0.1 到 0.6%, 以及

V: 0.01 到 0.10%

(8) 一种根据第 (4) 项到第 (7) 项的具有低屈服比和优良低温韧性的高强度干线用管钢, 另外还含有:

Ca: 0.001 到 0.006%

REM: 0.001 到 0.02%, 以及

Mg: 0.001 到 0.006%

此后将对本发明进行详细描述。

首先解释本发明钢的显微组织。

为获得至少为 950MPa 的超高拉伸强度, 钢材的显微组织, 必须包含一定量的马氏体-贝氏体, 为此, 铁素体分数必须是 20 到 90%(或马氏体/贝氏体分数必须是 10 到 80%)。当铁素体分数大于 90% 时, 马氏体/贝氏体

分数太小，以至于不能获得应有的强度(铁素体分数也和 C 含量有关，当 C 含量超过 0.05% 时难以得到至少为 90% 的铁素体含量。)

在根据本发明的钢中，从强度和低温韧性的角度讲其最佳铁素体分数是 30 到 80%。但是铁素体本身是软的，因此即使铁素体含量是 20 到 90%，如果变形铁素体的比例太低也达不到所要求的强度(特别是屈服强度)及低温韧性。铁素体的变形(轧制)产生位错强化和亚晶强化从而提高其屈服强度，对于改善韧脆转变温度也极为有效，这一点将在后文论及。

对于显微组织即使有上述限制，也不足以保证得到优良的低温韧性。为实现这一目的，有必要引入变形铁素体以利用分离效应 (separation)，并细化铁素体晶粒至不大于 $5\ \mu\text{m}$ ，已经清楚，在超高强度钢中由于变形铁素体(织构)的引入在摆锤冲击试验断裂时也发生分离效应，断裂转变温度大为降低。(分离是摆锤冲击试验等开裂时发生的一种片状剥离现象，被认为会降低脆性裂纹远端的三轴应力因而促进脆性裂纹传播的阶梯特性)。

另外还发现，当铁素体平均晶粒尺寸定为不大于 $5\ \mu\text{m}$ 时，除铁素体之外马氏体/贝氏体结构被同时细化，可显著改善转变温度且提高屈服强度。

如上所述，本发明成功地大幅度改善了 Nb-Mo 钢铁素体和马氏体/贝氏体软/硬混合结构的强度和低温韧性的平衡，该钢种的低温韧性历来认为是较差的。

然而，即使钢的显微组织如上所述得到了严格控制，钢材也未必能获得所要求的性能。为了实现这一目的，在控制组织的同时还必须限制其化学成分。

限制化学成分的理由将在下文解释。

C 含量限制为 0.05 到 0.10%。碳是提高钢强度的特别有效的元素。为了在铁素体和马氏体/贝氏体的软/硬混合结构中获得所要求的强度，必须有至少 0.05% 的 C。这也是保证加入 Nb 和 V 产生沉淀硬化效应、产生晶粒细化效应及获得焊接区强度所必须的最低含量。但是如果 C 含量过高，基体金属和 HAZ 的低温韧性和现场可焊性均显著恶化。因此，上限值定为 0.10%。

添加 Si 目的是脱氧和提高强度。但如果其含量过高, HAZ 韧性和现场可焊性均显著下降。因此, 其上限定为 0.6%。钢中脱氧通过加入 Ti 和 Al 也完全可以实现, 并不总是需要加 Si。

锰(Mn)是将本发明钢的显微组织转化为铁素体和马氏体/贝氏体软/硬混合结构以及保证强度和低温韧性高度平衡的基本元素, 其下限为 1.7%。但如果 Mn 含量太高, 钢的可硬化性提高, 因此不仅 HAZ 韧性而且现场可焊性都下降, 而又促进连铸钢坯的中心偏析并使基体金属的低温韧性下降。因此, 其上限定为 2.5%。最佳 Mn 含量为 1.9 到 2.1%。

加入镍(Ni)的目的是提高本发明低碳钢的强度而又不降低低温韧性和现场可焊性。与加入 Mn、Cr 和 Mo 相比, Ni 的加入在轧制结构(特别是钢锭中心偏析带)中产生不利于低温韧性的硬化结构较少, 痕量 Ni 的加入还被发现能提高 HAZ 韧性。从 HAZ 韧性方面而言, 特别有效的 Ni 的加入量为大于 0.3%。但是, 如果加入量太高, 不仅不经济而且会降低 HAZ 韧性和现场可焊性。因此, 上限定为 1.0%。Ni 的加入对于避免热轧而连铸过程中的 Cu 裂也是有效的。在这种情况下, Ni 的加入量应至少为 Cu 含量的 1/3。

钼(Mo)的加入是为了提高钢的可硬化性及获得所需的软/硬混合结构。当与 Nb 共存时, Mo 强烈抑制控制轧制过程中奥氏体的再结晶并细化奥氏体组织。为获得这种效应, 至少须加 0.15% 的 Mo。但加入过量的 Mo 会降低 HAZ 韧性及现场可焊性, 其上限定为 0.6%。

另外, 根据本发明的钢含有 0.01 至 0.1% 的 Nb 和 0.005 至 0.030% 的 Ti 作为基础元素。

当与 Mo 共存时, 铌 (Nb) 在控制轧制过程中抑制奥氏体再结晶并细化晶粒。它对于促进沉淀硬化提高可硬化性及改善钢的韧性也有重要作用。但当 Nb 含量太高时, 对 HAZ 韧性和现场可焊性产生不利影响。因此, 其上限定为 0.10%。

另一方面, 加入钛(Ti)产生细小 TiN, 抑制钢扁坯重新加热时及焊接 HAZ 中奥氏体晶粒的粗化, 细化显微组织, 改善基体金属的 HAZ 的低温韧性, 当 Al 含量小时(如不大于 0.005%), Ti 形成氧化物, 起到晶间铁素

体形成核心的作用，细化 HAZ 组织。为获得添加 Ti 的这一作用，至少需加入 0.005% 的 Ti。而 Ti 含量过高时，TiN 粗化且产生 TiC 造成的沉淀硬化，低温韧性下降。因此，其上限定为 0.03%。

铝(Al)在钢中通常作为脱氧剂，并有细化组织的作用。但如果 Al 含量超过 0.06%，氧化铝型非金属夹杂物增加，降低钢的洁净度。因此其上限定为 0.06%。脱氧可用加 Ti 或 Si 实现，并不总是需要加 Al。

氮(N)形成 TiN，抑制钢扁坯再加热时奥氏体晶粒及 HAZ 中奥氏体晶粒的粗化，提高基体金属和 HAZ 的低温韧性。该情况下所需的最小含量是 0.001%，而当 N 含量太高时，N 造成钢扁坯表面缺陷，并因固溶 N 而使 HAZ 韧性下降。因此，其上限值限定为 0.006%。

另外，本发明将作为杂质元素的 P 和 S 的含量分别限制为不大于 0.015% 和 0.003%。加入这些元素的主要目的是进一步提高基体金属和 HAZ 的低温韧性。降低 P 含量使连铸钢坯的中心偏析降低，避免破坏晶界结构，提高低温韧性。降低 S 含量的必要性在于减少在控制轧制时发生伸长的 MnS，以改善塑性和韧性。

还有，必要时选择性加入下列元素中至少一种：

B：0.0003 至 0.0020%

Cu：0.1 至 1.0%

Cr：0.1 至 0.8%，以及

V：0.01 至 0.10%

下面将解释加入 B、Cu、Cr、V、Ca、Mg 和 Y 的目的。

硼(B)抑制轧制过程中晶界处粗大铁素体的形成，有利于铁素体自晶粒内部生成。另外，在热输入量较大的焊接方法，例如用于焊接钢管缝焊所用的 SAW 中，B 抑制 HAZ 中晶界铁素体的形成并提高 HAZ 的韧性。如果 B 含量不超过 0.0003%。则不起作用，如超过 0.0020%，B 的化合物将会析出，导致低温韧性的下降，因此，加入量定在 0.0003 至 0.0020% 的范围内。

铜(Cu)在铁素体和马氏体/贝氏体的双相混合结构中通过硬化和沉淀强化马氏体/贝氏体相使强度大大提高，对于提高腐蚀抗力及抵抗氢致开裂也

有作用。如果 Cu 含量不足 0.1%，则起不到如上作用。因此，下限值定为 0.1%。当加入量过多时，Cu 的存在会因沉淀硬化而引起基体金属和 HAZ 韧性的下降，并在热加工时产生 Cu 裂。因此，其上限值定为 1.2%。

铬(Cr)提高焊接区强度。但如加入量太高则显著降低 HAZ 韧性和现场可焊性。因此，Cr 含量的上限值为 0.8%，如加入量少于 0.1%则起不到作用，故下限值定为 0.1%。

钒(V)的作用与 Nb 类似，但其影响比 Nb 弱。但是，在超高强度钢中加入 V 的作用很大，且 Nb 和 V 的复合加入使本发明的优良特性更为突出。V 在铁素体加工(热轧)过程中发生应变诱发析出，显著地强化了铁素体。如其加入量少于 0.01%，不能得到上述作用。因此下限值定为 0.01%。从 HAZ 韧性及现场可焊性考虑其上限值可高至 0.10%，最佳范围为 0.03 至 0.08%。

另外，下列成分中至少一种：

Ca：0.001 至 0.006%，以及

REM：0.001 至 0.02%

或下列成分中的至少一种：

Mg：0.001 至 0.006%，以及

Y：0.001 至 0.010%

在需要时可以加入。

下面将解释加入 Ca、REM、Mg 及 Y 的理由。

Ca 和 REM 控制硫化物(MnS)产生，提高低温韧性(如提高摆锤冲击实验中的吸收能)。但是，当 Ca 或 REM 含量不大于 0.001%时没有实际作用，而如果 Ca 含量超过 0.006%或 REM 含量超过 0.02%时，形成大量的 CaO-CaS 或 REM-CaS，产生大块集聚和大块夹杂。这些不仅引起钢材洁净度的下降且对现场可焊性有不利影响。因此，Ca 或 REM 加入量的上限值分别确定为 0.006%至 0.02%。另外，在超高强度干线用管中，将 S 和 O 含量分别降至 0.001%及 0.002%以及将 $ESSP = (Cu) [1-124(O)] / 1.25S$ 限定在 $0.5 \leq ESSP \leq 10.0$ 特别有效。“ESSP”一词是“有效硫化物状态控制参数”的缩略语。

镁(Mg)和钇(Y)均形成细小氧化物,抑制钢材轧制或再加热时晶粒的长大,细化热轧后的组织。另外,它们还抑制焊接热影响区的晶粒长大,提高HAZ低温韧性。如其加入量太小,则不起作用,而另一方面如果加入量太高,又形成粗大氧化物而使低温韧性下降。因此,加入量定为:Mg:0.001至0.006%及Y:0.001至0.010%。当加入Mg和Y时,从细小弥散及屈服的角度考虑,Al含量最好定为不大于0.005%。

除以上所述对单个元素加入量所加限制外,本发明倾向于限制:

$$P=2.7C+0.4Si+Mn+0.8Cr+0.45(Ni+Cu)+(1+\beta)Mo+V-1$$

当钢中含Mo时, $1.9 \leq P \leq 4.0$,

如还加了B,则 $2.5 \leq P \leq 4.0$,

当钢中再加入了Cu,则 $2.5 < P < 3.5$ 。

这是为了在达成强度与低温韧性的平衡的同时不降低HAZ韧性和现场可焊性。P值下限定为1.9以获得至少为950MPa的强度以及优良的低温韧性。P值上限定为4.0以保持优良的HAZ韧性和现场可焊性。

在本发明中,一种低C-高Mn-Nb-V-Mo-Ti型钢,一种Ni-Mo-Nb-痕量Ti-痕量B型钢及一种Ni-Cu-Mo-Nb-痕量Ti型钢被加热至奥氏体低温区,然后在奥氏体/铁素体双相区进行严格控制轧制,再经空冷或快速冷却以得到细小的变形铁素体加马氏体/贝氏体的混合结构,以而因变形铁素体加马氏体/贝氏体混合结构而同时获得超高强度、优良的低温韧性、现场可焊性及软化焊接区。下文将解释对生产条件进行限制的原因。

在本发明中,钢坯首先被重新加热至950至1300℃的温度范围,然后进行热轧,从而在不高于950℃的温度下累计轧制压下比至少为50%。在 Ar_3 点至 Ar_1 点之间的铁素体-奥氏体两相区累计轧制压下比为10到70%,优选15至50%,热轧终止温度为650至800℃。此后,热轧板在空气中冷却,或以至少为10℃/秒的冷却速度冷却至不高于500℃的任意温度。

工艺的目的在于在钢坯重新加热时保持细小的初始奥氏体晶粒及细化轧制组织。因为,初始奥氏体晶粒越小,越可能形成细小铁素体-马氏体的双相结构。1300℃是重新加热时奥氏体晶粒不粗化的上限温度。另一方面,如加热温度太低,合金元素溶解不充分,不能得到预定的材料。因为均匀

加热钢坯需要很长时间以及热轧时变形抗力较大，能耗不利地升高。因此，重新加热温度下限定为 950℃。

重新加热的钢坯必须经过热轧，以使在不低于 950℃ 的温度下累计压下比至少为 50%，在 Ar_3 至 Ar_1 点之间的累计压下比是 10 至 70%，最好为 15 至 50%，以及热轧终止温度为 650 至 800℃。将 950℃ 以下累计轧制压下量限制为至少 50% 的原因是增加在奥氏体非再结晶区的轧制，以细化相变前的奥氏体组织并使相变后组织转变为铁素体-马氏体/奥氏体混合结构、强度至少为 950℃ 的超高强度管线用管钢为安全计要求比以往更高的韧性。因此，其累计压下量至少应为 50% (累计压下量最好是尽可能高，没有一个上限)。

另外，在本发明中，铁素体-奥氏体两相区的累计轧制压下量应为 10 至 70%，且热轧终止温度应为 650 至 800℃。这是为了进一步细化奥氏体组织，（这一组织在奥氏体非再结晶区细化，）以及加工与强化铁素体，还有使得冲击实验时分离更易于进行。

当两相区累计轧制压下量低于 50% 时，分离现象发生不充分，难以获得脆性裂纹扩展止裂特性的提高。即使累计轧制压下量合适，如果轧制温度不合适也不能得到优良的低温韧性。如果热轧终止温度低于 650℃，加工造成的铁素体脆化就很显著。因此，热轧终止温度的下限定为 650℃。但如果热轧终止温度高于 800℃，奥氏体组织细化及分离的发生又不够。因此，热轧终止温度的上限限定为 800℃。

热轧完成后，钢板或是空冷，或是在至少为 10℃/秒的冷却速度下冷却至低于 500℃ 的任意温度。在本发明的钢中，铁素体和马氏体/贝氏体混合结构即使轧制后空冷也可得到，但为了进一步提高强度，钢板可在至少为 10℃/秒的冷却速度下冷却至低于 500℃ 的任意温度。在至少 10℃/秒的冷却速度下冷却是为了加速相变及通过形成马氏体细化组织。如果冷速低于 10℃/秒或者水冷终止温度高于 500℃，通过相变强化改善强度与低温韧性之间的平衡就不能有足够的效果。

本发明钢的特征点之一是它无需回火，但也可进行回火以实行残余应力冷却。

实施方案

以下将叙述本发明的实施例

〈实施例 1〉

各种化学成分的钢坯以实验室规模的熔化法(钢锭: 50kg, 240mm 厚)或是转炉连续铸造法(240mm 厚)生产。这些钢坯在不同条件下热轧成厚度为 15 至 32mm 的钢板, 考察了其各种机械性能及显微组织(某些钢板施加了回火)。

在与轧制方向垂直的方向测定钢板的机械性能(屈服强度: Y_S , 拉伸强度: T_S , -40°C 下摆锤冲击试验的吸收能: vE_{-40} , 50%断裂转变温度: $vTrs$)。

HAZ 韧性(-20°C 下摆锤试验的吸收能 vE_{-20})通过模拟 HAZ 试样来评定(最高加热温度: 1400°C , 800°C 至 500°C 冷却时间 $[\Delta t_{800-500}]$: 25 秒)。

现场可焊性通过测定避免 Y 形缺口焊接开裂试验 (JIS G3158) 中 HAZ 低温开裂所需的最低预热温度来评定(焊接方法: 气体金属电弧焊, 焊条: 拉伸强度 100MPa, 热输入: 0.5KJ/mm , 焊接金属氢含量: $3\text{cc}/100\text{g}$ 金属)。

试样如表 1 和 2 所示。根据本发明的方法生产的钢板有良好的强度和低温韧性的平衡、HAZ 韧性及现场可焊性。相反, 对比钢的所有性能都明显较差, 因为其化学成分和显微组织都不合适。

由于 9 号钢含 C 量过高, 基体金属和 HAZ 的冲击吸收能低, 焊接时预热温度也高。13 号钢中因未加 Nb, 强度不够, 铁素体晶粒尺寸大, 且基体金属韧性差。14 号钢中因 S 含量太高, 基体金属和 HAZ 的低温韧性都差。18 号钢中因铁素体晶粒尺寸太大, 低温韧性明显较差。19 号钢中因铁素体分数及变形铁素体分数小, 屈服应力低, 冲击转变温度差。

表 1

钢种	化学组成 (wt%, *ppm)												钢板厚度 (mm)	
	C	Si	Mn	P*	S*	Ni	Mo	Nb	Ti	Al	N*	其余		P 值
本发明钢	1	0.058	0.26	2.37	100	16	0.40	0.43	0.041	0.009	0.027	23	2.24	15
	2	0.093	0.32	1.89	60	8	0.48	0.57	0.024	0.012	0.018	40	1.96	20
	3	0.064	0.18	2.15	70	3	0.24	0.38	0.017	0.021	0.024	56	2.16	20
	4	0.070	0.27	2.10	50	7	0.34	0.51	0.038	0.015	0.027	38	2.24	20
	5	0.073	0.23	2.24	120	18	0.18	0.46	0.041	0.016	0.034	27	2.12	20
	6	0.067	0.02	2.13	80	6	0.36	0.47	0.032	0.015	0.019	37	2.20	20
	7	0.075	0.27	2.01	60	10	0.35	0.45	0.038	0.016	0.002	33	2.44	22
	8	0.072	0.12	2.03	70	5	0.52	0.43	0.038	0.017	0.028	35	2.24	32
对比钢	9	0.117	0.26	2.01	80	15	0.37	0.38	0.032	0.015	0.021	29	1.98	15
	13	0.072	0.27	2.08	70	5	0.37	0.46	0.004	0.018	0.025	29	2.01	20
	14	0.080	0.38	2.12	80	53	0.41	0.47	0.035	0.015	0.031	35	2.14	20
	18	0.075	0.24	2.02	40	6	0.38	0.48	0.035	0.012	0.022	32	2.02	20
	19	0.075	0.24	2.02	40	6	0.38	0.48	0.035	0.012	0.022	32	2.02	20

表 2

钢种	显微组织				机械性能				HAZ		现场可焊性
	铁素体含量 (%)	变形铁素体比例	铁素体平均粒径 (μm)	YS (N/mm ²)	TS (J)	VE-40 (J)	VTrs (°C)	韧性 VE-20 (J)			
本发明钢	1	27	86	3.2	762	1031	206	-140	213		无须预热
	2	42	58	4.5	881	1012	210	-120	187		无须预热
	3	51	65	3.7	746	991	204	-120	159		无须预热
	4	28	96	4.6	758	1006	289	-140	202		无须预热
	5	31	83	3.2	753	1021	226	-120	157		无须预热
	6	87	100	2.1	738	984	259	-160	320		无须预热
	7	36	78	3.0	875	991	251	-135	307		无须预热
	8	83	100	2.3	721	989	231	-150	243		无须预热
对比钢	9	28	87	3.5	898	1034	127	-85	56	100	无须预热
	13	32	78	6.9	678	933	15	-35	256		无须预热
	14	30	86	3.7	720	1004	31	-60	78		无须预热
	18	28	67	7.8	725	1039	14	-30	281		无须预热
	19	8	0	4.2	683	1017	221	-75	276		无须预热

〈实施例 2〉

各种化学成分的钢坯以实验室规模的熔化法(钢锭: 100kg, 150mm 厚)或是转炉连续铸造法(240mm 厚)生产。这些钢坯在不同条件下热轧成厚度 16 至 24mm 的钢板, 在与轧制方向成直角的方向考察其各种机械性能和显微组织(屈服强度: YS, 拉伸强度: TS, -40℃下摆锤冲击试验的吸收能 vE_{-40} , 50%断裂转变温度 $vTrs$)。测量-100℃下冲击断裂断口分离指数 S_1 (该值是以断面上分离总长度除以断口面积 $8 \times 10(\text{mm}^2)$ 来获得, 这个值越高, 裂纹传播阻止特性越好)作为裂纹传播的阻止特性。HAZ 韧性(-20℃下冲击试验吸收功: vE_{-20})通过模拟 HAZ 试样评定(最大加热温度: 1400℃, 800℃至 500℃冷却时间 $\Delta [t_{800-500}]$ 25 秒)。现场可焊性通过测定避免 Y 形缺口焊接开裂试验(JIS G3158)中 HAZ 低温开裂所需的最低预热温度来评定(焊接方法: 气体金属电弧焊, 焊条: 拉伸强度 100MPa, 热输入: 0.3KJ/mm, 焊接金属氢含量: 3cc/100g 金属)。

表 3 和 4 列出了各试样各种性质的测量结果。

以根据本发明的方法生产的钢板有良好的强度和低温韧性的平衡, 以及优良的 HAZ 韧性和现场可焊性。相反, 由于对比钢化学成分或显微组织不合适, 其所有性质都明显较差。

表 3

化学组成 (wt%)

钢	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Nb	Al	Ti	B	N	其余	P 值
1	0.07	0.24	2.15	0.006	0.001	0.70	0.42	0.02	0.018	0.016	0.0009	0.0027		3.55
2	0.06	0.05	1.99	0.007	0.001	0.35	0.33	0.03	0.003	0.013	0.0011	0.0033	V:0.052, Cu:0.42	3.23
3	0.06	0.30	1.80	0.012	0.002	0.43	0.24	0.04	0.034	0.022	0.0014	0.0031	Cu:0.80, Cr:0.4	3.44
4	0.08	0.24	1.97	0.007	0.001	0.61	0.39	0.01	0.002	0.018	0.0007	0.0022	V:0.032, Mg:0.003	3.37
5	0.06	0.18	2.12	0.013	0.002	0.32	0.19	0.07	0.016	0.015	0.0008	0.0035	REM:0.006	2.88
6	0.07	0.37	1.78	0.005	0.001	0.51	0.31	0.02	0.001	0.008	0.0012	0.0018	Cr:0.3, Y:0.007	3.21
7	0.06	0.20	1.87	0.006	0.001	0.55	0.37	0.04	0.002	0.025	0.0006	0.0025		3.10
8	0.08	0.15	1.90	0.010	0.002	0.42	0.25	0.01	0.011	0.010	0.0008	0.0017	V:0.061	2.93
10	0.06	0.25	1.96	0.009	0.001	0.37	0.75	0.02	0.030	0.015	0.0009	0.0027		3.89
11	0.06	0.18	1.60	0.010	0.002	0.38	0.22	0.04	0.043	0.020	0.0011	0.0035	Cu:0.4	2.63
12	0.08	0.31	2.53	0.008	0.001	0.86	0.32	0.04	0.035	0.024	0.0013	0.0034		3.90

本发明钢

对比钢

表 4

钢种	钢号	板厚 (mm)	显微组织			机械性能					HAZ 韧性 vE-20 (J)	现场可焊性最低 预热温度 (°C)
			铁素体 含量 (%)	变形铁素体 比例 (%)	平均铁素体 粒径 (μm)	YS (MPa)	TS (MPa)	vE-40 (J)	vTrs (°C)	分离 指数 S ₁		
本发 明钢	1	24	32	69	3.8	790	1112	203	-115	53	172	无须预热
	1	20	51	86	3.4	758	1098	220	-110	59	172	无须预热
	2	20	43	70	3.1	771	1071	254	-110	47	165	无须预热
	3	20	29	66	4.2	760	1085	248	-105	40	156	无须预热
	4	20	43	75	3.6	727	1069	263	-120	43	199	无热预热
	5	16	33	67	3.3	696	995	218	-195	41	134	无须预热
	6	20	67	81	2.8	716	1053	225	-100	50	188	无热预热
	7	20	23	56	3.0	731	1030	222	-105	45	143	无热预热
对比钢	8	20	24	66	4.0	712	1047	237	-85	38	128	无热预热
	8	20	82	96	2.3	718	1041	250	-90	48	128	无热预热
	10	20	38	75	3.6	830	1154	201	-85	48	73	100
	11	20	58	71	3.9	669	931	199	-90	42	88	无须预热
	12	20	75	90	3.1	803	1143	185	-75	37	56	100
	1*	20	67	59	7.7	750	1071	212	-70	29	172	无须预热
	1*	20	14	95	3.9	732	1060	170	-70	5	172	无须预热
	1*	20	42	30	4.1	637	938	182	-65	9	172	无须预热

对比钢 1*的化学组成与本发明明钢 1 的组成相同，但它的显微组织不同。

〈实施例 3〉

各种化学成分的钢坯以实验室规模的熔化法(钢锭: 50kg, 100mm 厚)或是转炉连续铸造法(240mm 厚)生产。这些钢坯在不同条件下热轧成厚度为 15 至 25mm 的钢板, 部分情况下施加了回火, 考察了其各种机械性能及显微组织。

在与轧制方向垂直的方向测定钢板的各种机械性能(屈服强度: YS , 拉伸强度: TS , -40°C 下摆锤冲击试验的吸收能: vE_{40} , 50%断裂转变温度: $vTrs$)。

HAZ 韧性(-20°C 下摆锤试验的吸收能 vE_{-20})通过模拟 HAZ 试样来评定(最高加热温度: 1400°C , 800°C 至 500°C 冷却时间 $[\Delta t_{800-500}]$: 25 秒)。

现场可焊性通过测定避免 Y 形缺口焊接开裂试验 (JIS G3158) 中 HAZ 低温开裂所需的最低预热温度来评定(焊接方法: 气体金属电弧焊, 焊条: 拉伸强度 100MPa, 热输入: 0.5KJ/mm , 焊接金属氢含量: $3\text{cc}/100\text{g}$ 金属)。

各试样如表 5 和 6 所示。以根据本发明的方法生产的钢板有良好的强度和低温韧性的平衡、HAZ 韧性及现场可焊性。相反, 对比钢的所有性能都明显较差, 因为其化学成分和显微组织都不合适。

表 5

化学组成 (wt%)

钢	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Mo	Nb	Ti	Al	N	其余	P 值
1	0.07	0.30	2.02	0.008	0.001	0.50	1.00	0.46	0.042	0.012	0.029	0.0028		2.46
2	0.06	0.08	1.98	0.006	0.002	0.60	1.12	0.43	0.031	0.015	0.036	0.0035	V:0.06	2.44
3	0.08	0.12	2.12	0.012	0.001	0.80	0.83	0.40	0.028	0.014	0.048	0.0042		2.52
4	0.07	0.25	1.83	0.004	0.001	0.60	1.01	0.38	0.025	0.018	0.008	0.0026	Cr:0.55	2.66
5	0.09	0.14	2.07	0.007	0.002	0.90	0.98	0.45	0.018	0.016	0.036	0.0034	Ca:0.005	2.67
6	0.05	0.16	1.79	0.014	0.001	0.92	1.16	0.47	0.029	0.018	0.032	0.0037	Cr:0.30, V:0.05	2.69
7	0.08	0.06	2.16	0.008	0.001	0.95	1.15	0.48	0.031	0.014	0.031	0.0031		2.83
8	0.09	0.35	2.18	0.007	0.001	0.96	1.12	0.47	0.019	0.018	0.036	0.0035	Cr:0.50	3.37
9	0.12	0.31	2.01	0.009	0.001	0.56	0.99	0.45	0.038	0.013	0.030	0.0029		2.61
10	0.07	0.09	2.80	0.006	0.002	0.60	1.02	0.42	0.030	0.016	0.037	0.0031		3.17
12	0.05	0.07	1.72	0.006	0.001	0.36	0.82	0.36	0.018	0.013	0.036	0.0029		1.77

表 6

钢种	钢号	板厚 (mm)	回火	显微组织			机械性能				HAZ 韧性 vE ₋₂₀ (J)	现场可焊性最低 预热温度 (°C)
				铁素体 含量 (%)	变形铁素体 比例 (%)	铁素体平均 粒径 (μm)	YS (MPa)	TS (MPa)	vE ₋₄₀ (J)	vTrs (°C)		
本发 明钢	1	20	-	32	86	3.3	725	1094	246	-115	174	无预热热
	1	20	550°C×20mm	32	86	3.3	793	1088	239	-110	173	无热预热热
	2	16	-	42	58	4.5	733	1056	255	-100	165	无热预热热
	3	20	-	51	76	3.9	751	1093	248	-105	137	无热预热热
	4	20	-	29	65	4.6	748	1101	263	-95	154	无热预热热
	5	20	-	43	69	3.2	724	1107	218	-95	139	无热预热热
	6	20	-	65	83	2.5	777	1133	222	-90	156	无热预热热
	7	25	-	38	53	4.0	735	1127	225	-100	161	无热预热热
	8	25	-	81	100	2.4	734	1154	213	-85	128	无热预热热
对比钢	9	20	-	29	82	3.4	721	1163	173	-70	43	无热预热热
	10	20	-	39	74	3.6	736	1172	194	-75	61	-100
	12	20	-	75	90	3.9	649	872	185	-90	34	无热预热热
	1*	20	-	66	85	7.8	705	1088	199	-70	158	无热预热热
	1*	20	-	16	95	3.9	815	1100	187	-70	170	无热预热热
	1*	20	-	37	30	3.8	612	933	170	-65	166	无热预热热

表 6 中对比钢 1* 的组成与本发明钢 1 的组成相同，但显微组织不同。

本发明可为超高强度干线用管(具备至少 950MPa 的拉伸强度并超过 API 标准 X100)稳定批量生产钢材,具有优良的低温韧性和现场可焊性。其结果是,管线安全性显著改善,输送效率及管线施工效率大大提高。

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C22C 38/14

C22C 38/32 C22C 38/58



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96190145.4

[43]公开日 1997 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 1148416A

[22]申请日 96.1.26

[30]优先权

[32]95.2.3 [33]JP[31]17302/95

[32]95.2.6 [33]JP[31]18308/95

[32]95.3.30 [33]JP[31]72724/95

[32]95.3.30 [33]JP[31]72725/95

[32]95.3.30 [33]JP[31]72726/95

[32]95.7.31 [33]JP[31]195358/95

[86]国际申请 PCT/JP96/00157 96.1.26

[87]国际公布 WO96/23909 日 96.8.8

[85]进入国家阶段日期 96.10.30

[71]申请人 新日本制铁株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 为广博 朝日均

原卓也 寺田好男

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 徐汝巽

权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 具有低屈服比和优良低温韧性的低强度
干线用管钢

[57]摘要

本发明提供了一种超高强度低屈服比干线用管钢,其 HAZ 韧性及现场可焊性优良并有至少为 950MPa 的拉伸强度(超过 API 规定的 x100)。钢材组成为低 C-高 Mn-Ni-Mo-Nb-痕量 Ti 型钢,另外根据需要选择性地含有 B、Cu、Cr 及 V,具有由马氏体/贝氏体及 20~90%铁素体构成的软硬两相混合的显微组织,铁素体中包括 50~100%的变形铁素体且其晶粒直径为 5 μ m 或更小。因此就可能生产一种超高强度、低屈服比的干线用管钢(超过 API 规定的 x100),其低温韧性和现场可焊性优良。其结果是,有可能显著提高管线安全时并大幅度改善管线运作与输送的效率。